



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 171 722

A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 85109748.5

⑮ Int.Cl.: B 01 J 13/00

⑭ Anmeldetag: 02.08.85

⑬ Priorität: 11.08.84 DE 3429671

⑭ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.86 Patentblatt 86/8

⑯ Erfinder: Graser, Fritz, Dr.
Bleekssteler Strasse 17
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑬ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑯ Erfinder: Stanga, Andreas, Dr.
Kantstrasse 8
D-6800 Mannheim 1(DE)

⑯ Verfahren zur Herstellung von Aerogelen.

⑯ Verfahren zur Trocknung von anorganischen Hydrogenen, die aus leicht hydrolysierbaren Verbindungen der Elemente Al, Si, Ti, B, La, Zr, Cr, Sn, Th, Mg sowie organischen Hydrogenen auf der Basis Gelatine, Albumin oder Agar-Agar zu Aerogelen aus CO_2 .

Das Verfahren ist technisch leicht durchführbar. Die Trocknung kann bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 90°C erfolgen.

Die erhaltenen Aerogele sind transparent bei niedrigem Schüttgewicht und geringem Wärmeleitvermögen.

Die Aerogele können als Füllmaterial für Flüssigkeitschromatographie, als Katalysatorträger, als Träger für Enzyme und als Adsorbentien verwendet werden.

EP 0 171 722 A2

Verfahren zur Herstellung von Aerogelen

Es ist bekannt Hydrogеле, die durch Hydrolyse von Silanen, Kieselsäure-orthoestern oder Aluminiumverbindungen (vgl. Milan Symposium-Paper 9-5 Galley 1 bis 17; EP-A-18 955 und 6T T41; US-PS 34 34 912, 22 49 T6T, 2D 93 454 und DDS 27 5B 415; S.P. Mukherjee, J. Zarzycki, J.P. Traverse, Journ. of Materials Science, 11 (1976), 341 bis 355) oder durch Ansäuern von Silikatlösungen und Neutralwaschen (vgl. US-PS 3 6T2 B33) gewonnen wurden, aus methanolischer Phase überkritisch zu Aerogelen zu trocknen. 10 Es ist weiterhin bekannt, anorganische Hydrogеле auf der Basis von Magnesium, Chrom, Zinn und Thorium, sowie organische Hydrogеле auf der Basis von Gelatine, Albumin und Agar-Agar aus Propan oder Diethyl- oder Dimethylether (US-PS 2D 93 454) zu Aerogelen zu trocknen.

15 Für die Trocknungsverfahren mit Methanol sind Temperaturen von mindestens 240°C und Drücke von mindestens 81 bar erforderlich. Für eine technische Durchführung sind derartige Bedingungen von Nachteil. Hinzu kommt noch, daß das Verfahrensprodukt nicht, wie bei Druckreaktionen üblich, durch Ventile ausgetragen werden kann, sondern erst nach der Entspannung aus 20 dem Reaktionsgefäß entnommen werden kann. Hierzu muß nun die Druckapparatur von der hohen Verfahrenstemperatur auf eine zum Austragen geeignete Temperatur, d.h. auf deutlich unter 100°C abgekühlt werden. Auch das Befüllen der Druckapparatur kann nur bei entsprechend niederen Temperaturen erfolgen. Das heißt aber, daß bei einer laufenden chargenweisen Trocknung 25 immer wieder die gesamte Druckapparatur auf mindestens 240°C erhitzt und wieder abgekühlt werden muß. Dies erfordert einen hohen Aufwand an Energie und Zeit sowie erhöhte Ansprüche an das Apparatematerial. Auch Bei Verwendung anderer organischer Flüssigkeiten mit niederm kritischen Punkt, wie Propan oder Dimethylether sind Temperaturen von über 100°C erforderlich. Außerdem sind diese Flüssigkeiten feuergefährlich, weshalb 30 für ein technisches Verfahren und eine laufende chargenweise Trocknung besondere Vorsichtsmaßnahmen und Sicherheitsmaßnahmen erforderlich sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein schonenderes Trockenverfahren für Hydrogеле bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Trockenverfahren nicht aufweist und technisch gut durchführbar sind..

Es wurde nun gefunden, daß man Aerogelen durch Trocknung von anorganischen und organischen Hydrogelen unter Erhalt ihrer Struktur erhält, wenn man 40 das Hydrogel aus CO₂ trocknet. Die Trocknung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist technisch viel besser durchführbar, da das Befüllen und Leeren der Druckapparatur einschließlich des Trockenvorgangs bei gut handhabbarer Temperatur erfolgt und das CO₂ nicht feuergefährlich ist.
Noe/ro

Als Hydrogele kommen anorganische Hydrogele, die nach bekannten Verfahren durch Hydrolyse von löslichen metallorganischen Verbindungen, Oxiden, Hydroxiden und/oder leicht hydrolysierbaren Salzen der Elemente Aluminium, Silicium, Titan, Bor, Lanthan, Zirkon, Chrom, Zinn, Thorium, Magnesium 5 oder deren Gemischen erhalten werden oder auch organische Gele auf der Basis Gelatine, Albumin oder Agar-Agar in Betracht. Besonders bevorzugt sind Kieselsäurehydrogele, die nach bekannten Verfahren aus Silanen, Kieselsäureorthoestern, insbesondere Alkalisilikaten erhältlich sind. Die Gele können in beliebiger räumlicher Form vorliegen, so z.B. in unregelmäßigen Stücken, in Würfeln, Platten oder Quadern, vorzugsweise aber in Kugelform bzw. sphärischen Partikeln. Falls diese Gele nicht schon wasserfrei in einem organischen Medium als Lyogele, sondern in wäßrigem Medium, als Hydrogele vorliegen, wird man das wäßrige Medium durch ein mit Wasser mischbares organisches Medium, z.B. durch mit Wasser mischbare 10 Ketone oder Alkohole, wie Aceton, Ethanol, n- oder iso-Propanol oder vorzugsweise Methanol austauschen, z.B. in einer Durchflußapparatur. Dies kann bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und höherer Temperatur, z.B. bis 100°C gegebenenfalls unter Druck geschehen. Der Austausch wird solange durchgeführt, bis der Wassergehalt der organischen Phase unter- 15 halb von 0,2 l, vorzugsweise unterhalb von 0,1 l liegt. Anschließend wird in einer Durchfluß-Druckapparatur die organische Phase durch flüssiges CO₂ ausgetauscht. Dies geschieht vorzugsweise mit flüssigem CO₂. Man kann hierbei bei Normaltemperatur (20 bis 30°C) und Drücken von oberhalb 20 70 bar arbeiten, vorzugsweise bei 80 bis 120 bar. Man kann aber auch mit überkritischen CO₂, d.h. bei Drücken, von 80 bis 120 bar und einer Temperatur, die oberhalb der kritischen Temperatur von CO₂ liegt, z.B. von 35 bis 80°C, die organische Phase verdrängen. Wenn die organische Phase 25 vollständig verdrängt ist, wird durch Entspannen der Durchfluß-Apparatur das CO₂ entfernt. Das Entspannen erfolgt adiabatisch oder vorzugsweise isotherm. Dabei ist es zweckmäßig, wenn das Entspannen nicht auf einmal und plötzlich durchgeführt wird, sondern durch schwaches Öffnen des Ventils allmählich erfolgt, was etwa je nach Druck und Menge zwischen 10 und 120 Minuten dauert. Durch zu schnellen Druckabfall im Druckgefäß könnte 30 die feine Struktur des Aerogels zerstört werden. Das Entspannen erfolgt vorzugsweise bei überkritischer Temperatur des CO₂, z.B. bei 773 bis 35 120 bar, vorzugsweise 80 bis 120 bar und im Temperaturbereich zwischen 40 und 90°C. Man wird die Temperatur jedoch nicht zu hoch wählen, damit das Gefäß ohne vorheriges Kühlen entleert werden kann. Dies kann durch Ausgießen, Austragen oder Aussaugen geschehen, wann, wie erwähnt, vorzugsweise 40 das Hydrogel in Kugelform verwendet worden ist. Das CO₂ kann man aber auch unterhalb der überkritischen Temperatur des CO₂, z.B. bei 20 bis 25°C, durch Entspannen entfernen. Damit bei der adiabatischen Entspannung die Produkt- und Apparatemperatur nicht zu tief sinkt, wird

zweckmäßig erweist vor dem Entspannen die Temperatur entsprechend etwas höher eingestellt.

Unter den angegebenen Arbeitsbedingungen findet eine besonders schonende Trocknung der Gele statt. Oft ist es zweckmäßig nach dem Trocknen aus CO_2 restliche Spuren von dem Lösungsmittel, die noch am Aerogel haften können, durch eine Nachbehandlung zu entfernen. Diese kann durch Tempern bei Temperaturen von bis zu 600°C oder durch Behandeln mit einem inerten Gasstrom wie Stickstoff, CO_2 oder Luft bei 30 bis 100°C , vorzugsweise bei 50 bis 90°C erfolgen. Die Dauer der Behandlung bzw. des Temperns liegt im allgemeinen bei 0,2 bis 5, vorzugsweise bei 0,5 bis 3 Stunden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man z.B. Siliciumdioxid-Aerogele die transparent sind (Transmission 80 bis 95 %, je nach Ausgangsmaterial), ein sehr niederes Schüttgewicht von etwa 100 bis 200 g pro Liter und eine niedere Dichte haben. Die spezifische Oberfläche (BET-Wert) liegt bei 90 bis 1000 m^2/g und hängt vom verwendeten Hydrogel (Ausgangsmaterial) ab. Sie haben ein sehr geringes Wärmeleitvermögen (0,015 bis 0,025 W/m.K) und eignen sich deshalb sehr gut als Isoliermaterial. Wegen des hohen Porenvolumens lassen sie sich auch sehr gut als Füllung für Kolonnen für die hochwirksame Flüssigkeitschromatographie verwenden.

Die Aerogele können auch als Füllstoff in der Kunststoffindustrie, als Katalysatorträger, als Träger für Enzyme und als Adsorbentien bei Sorptionsprozessen, unter Einschluß des Auffangens und Entfernens von giftigen Stoffen aus tierischen Geweben und ähnlichen Anwendung finden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern. Die im folgenden genannten Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Ge- wicht. Die Volumenteile verhalten sich zu den Gewichtsteilen wie das Liter zum Kilogramm.

Beispiel 1

1400 Teile wasserfeuchtes Hydrogel (hergestellt nach Beispiel 1 der DE-DS 21 03 243, wobei die gewünschte Fraktion durch Sieben abgetrennt wurde), das in etwa 3 bis 6 mm große Kugeln vorliegt, werden bei 25°C in einen 2500 Vol.-Teile enthaltenden Druckbehälter gegeben. Der Druckbehälter wird verschlossen und vollständig mit Methanol aufgefüllt. Bei Raumtemperatur und 5 bar Druck wird solange Methanol - gegen Ende wasserfreies Methanol - durch den Druckbehälter gepumpt, bis der Wassergehalt des abfließenden Methanols unter 0,1 % liegt. Das Lyogel liegt dann praktisch wasserfrei in methanolischer Phase vor. Hierzu werden

11300 Teile Methanol benötigt, die nach dem Entwässern und Aufarbeiten wiederverwendet werden können. Für den Lösungsmittelaustausch Wasser gegen Methanol sind etwa 7 Stunden erforderlich. Anschließend wird bei Normaltemperatur und etwa 90 bar flüssiges CO_2 durch den Druckbehälter 5 gepresst und dadurch die methanolische Phase durch flüssiges CO_2 ausgetauscht. Dies erfordert etwa 2 Stunden und 6500 Teile CO_2 .

Das CO_2 kann in geeigneten Apparaten aufgefangen und nach Abtrennung des Methanols wiederverwendet werden. Der Druckbehälter wird dann unter Begrenzung des Drucks auf 90 bar auf 60°C erwärmt. Das CO_2 geht in den überkritischen Zustand über und wird anschließend während 45 Minuten isotherm entspannt. Unmittelbar darauf wird der Druckbehälter entleert. Man erhält 265 Teile eines transparenten Aerogels in Kugelform mit ca. 3 bis 6 mm Durchmesser. Das erhaltene Aerogel hat folgende Eigenschaften:
15 Dichte: 140 g/l; spezifische Oberfläche (bestimmt durch N_2 -Adsorption); 382 m^2/g ; Transmission: 60 bis 80 % (vgl. Fig. 1. Transmissionskurve). Wärmeleitfähigkeit: 0,022 W/m·K.

Wird dieses Aerogel gegebenenfalls anschließend noch einer Wärmebehandlung unterzogen, z.B. 7-stündiges Erwärmen auf 600°C, so erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit nur minimal auf 0,022 W/m·K.

Führt man den Lösungsmittelaustausch Wasser gegen Methanol statt bei 5 bar, bei 60 bar und den Austausch des Methanols gegen CO_2 bei 120 bar 25 durch, wobei man im überkritischen Zustand den Druck auch auf 120 bar begrenzt, so erhält man ein Aerogel mit den gleichen Eigenschaften.

Verwendet man wasserfeuchte Hydrogele in Kugelform mit einem Durchmesser von 8 bis 10 mm statt von ca. 3 bis 6 mm, so erhält man ein ganz ähnliches Aerogel, jedoch mit entsprechend größerem Durchmesser.
30

Beispiel 2

420 Teile wasserfeuchtes Hydrogel (wie in Beispiel 1) werden bei 25°C in 35 ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr (Inhalt 700 Volumenteile am unteren Ende mit einer Stahlfritte versehen) eingefüllt. Nach dem Verschließen wird das Rohr vollständig mit Methanol gefüllt und der Inhalt auf 60 bis 65°C erwärmt, wobei der Druck über ein Ausgangsventil am Rohrkopf auf 50 bis 60 bar begrenzt wird. Bei einer Temperatur von 60 bis 65°C und einem 40 Druck von 50 bis 60 bar wird durch ein Ventil am unteren Ende des Druckrohrs wasserfreies Methanol durchgepumpt, bis der Wassergehalt des abfließenden Methanols unter 0,1 % liegt. Dies ist nach dem Durchsatz von 4400 Teilen Methanol der Fall. Dauer 4,5 Stunden. Anschließend wird bei

60 bis 65°C und einem Druck von 120 bar mit CO₂, das unter diesen Bedingungen im überkritischen Zustand vorliegt, das Methanol gegen CO₂ ausgetauscht. Hierzu sind 1950 Teile CO₂ erforderlich; Dauer 60 Minuten. Unmittelbar danach wird während 15 Minuten isotherm entspannt. Nach dem 5 Entleeren des Rohrs erhält man 74 Teile eines kugelförmigen Aerogels, das die gleichen Eigenschaften besitzt wie das nach Beispiel 1 erhaltene.

Werden mehrere Chargen hintereinander gefahren, so wird nach dem Entleeren bei 60 bis 65°C, bei der gleichen Temperatur das Druckrohr wieder 10 mit dem wasserfeuchten Hydrogel gefüllt und wie beschrieben weiterverfahren. Eine Änderung der Apparatetemperatur, wie Kühlen und Aufheizen, ist nicht erforderlich.

Beispiel 3

15

29 Teile wasserfeuchtes Hydrogel (wie in Beispiel 1) werden wie in Beispiel 2 beschrieben in ein Hochdruckrohr mit 700 Volumenteilen Inhalt gefüllt, jedoch erfolgt der Austausch des Wassers durch Methanol statt bei 60 bis 65°C, bei 20 bis 25°C und 60 bar, bis das abfließende Methanol 20 einen Wassergehalt von unter 0,1 % aufweist. Hierzu sind 4050 Teile Methanol erforderlich; Dauer: 3 1/2 Stunden. Danach wird ebenfalls bei 20 bis 25°C und einem Druck von 80 bar das Methanol gegen flüssiges CO₂ ausgetauscht. Dies erfordert 2400 Teile CO₂ und dauert 45 Minuten. Unmittelbar anschließend wird das Druckrohr in 65 Minuten isotherm bei 20 bis 25°C entspannt. Um die Entspannungstemperatur von 20 bis 25°C im Druckrohr zu halten, wird während dieser Zeit das Druckrohr außen mit warmen Wasser von 40°C beheizt. Nach dem Entleeren des Rohres erhält man 56 Teile eines kugelförmigen Aerogels, das in seinen Eigenschaften dem des nach Beispiel 1 erhaltenen entspricht.

30

Ein praktisch gleiches Produkt erhält man, wenn der Austausch des Methanol gegen CO₂, statt unter einem Druck von 80 bar bei 120 bar erfolgt.

Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle des kugelförmigen Hydrogels ein Hydrogel in Form von unregelmäßig geformten Stücken von jeweils 1 bis 3 cm³, so erhält man ein unregelmäßig geformtes Aerogel, das ähnliche Eigenschaften wie das nach Beispiel 1 erhaltene, aufweist.

Das Hydrogel wurde nach EP-A- 18 955, Spalte 4, Zeilen 47 bis 61 aus Kieselsäureorthomethylester durch Hydrolyse hergestellt.

Beispiel 5

5

10 Teile Agar-Agar wurden nach den Angaben in der US-PS 2 093 454, Beispiel B in 100 Teilen kochendem Wasser gelöst und durch Erkaltenlassen in eine steife Gallerte übergeführt. Diese wurde in Würfel von etwa 1 cm Kantenlänge zerteilt und nach Beispiel 4 nach dem Austausch des Wassers 10 durch Methanol und dem Austausch des Methanols gegen CO_2 zu einem Aerogel getrocknet. Man erhält ein leichtes (Holundermark ähnliches) opakes Produkt.

Beispiel 6

15

Wie in der US-PS 2 093 454, Beispiel 7 beschrieben wird Gelatine durch Behandeln mit Eisessig enthaltenden heißen Ethanol und Abkühlen in eine feste Gallerte überführt. Zum Härten der Gallerte wird diese mit Butanol überschichtet und mehrere Tage stehen gelassen. Die Gallerte wird in würfelförmige Stücke mit etwa 1 cm Kantenlänge zerteilt und gemäß Beispiel 4 20 in ein Hochdruckrohr eingefüllt. Man tauscht nun die alkoholische bzw. alkoholisch-essigsäure Phase zunächst gegen Methanol dann gegen CO_2 aus und trocknet gemäß Beispiel 1 zu einem festen, schwach opaken Aerogel.

25 Beispiel 7

Ein $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -GEI wurde nach EP-A-67 741, Beispiel 7 hergestellt. Das methanolische Gel wurde in Stücke geteilt (Kantenlänge 1 bis 1,5 cm). Aus dem Methanol enthaltendem Gel wurde entsprechend Beispiel 1 das Methanol 30 durch CO_2 verdrängt und anschließend das Lyogel gemäß Beispiel 1 getrocknet. Es wurde ein milchig aussehendes Aerogen erhalten.

Beispiel 8

35 Ein $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -GEI wurde nach EP-A-67 741, Beispiel 8 hergestellt. Das in Ethanol gealterte Gel wurde in Stücke zerteilt und gemäß Beispiel 7 weiter behandelt. Es wurde ein milchig aussehendes Aerogel erhalten.

Beispiel 9

40

63 Teile wasserfeuchtes Hydrogel in Form von 3 bis 6 mm großen Kugeln (hergestellt nach Beispiel 1 der DE-OS 21 03 243 aus Natriumwasserglas, bei dem die gewünschte Fraktion durch Sieben abgetrennt wurde) werden bei

Raumtemperatur in einem Druckbehälter (Volumen 120 Vol.-Teile, Durchmesser: Höhe = 1:2), der oberhalb des Bodenventils mit einer Siebplatte versehen ist, eingefüllt. Der verschlossene Behälter wurde mit Methanol vollständig aufgefüllt. Bei 20 bis 25°C und einem Druck von 0,5 bis 1 bar wird Methanol, zuletzt wasserfreies Methanol durch den Behälter gepumpt. bis der Wassergehalt des abfließenden Methanol unterhalb 0,1 % Wasser liegt. Hierzu wurden 640 Teile Methanol benötigt. Dauer: 5 Std. Das Gel liegt dann praktisch wasserfrei in methanolischer Phase als Lyogel vor.

10 Anschließend wird bei Normaltemperatur (20 bis 25°C) und 80 bar flüssiges CO₂ durch den Behälter gedrückt und die methanolische Phase durch flüssiges CO₂ ausgetauscht. Nach 2,5 Std. lässt sich im abgehenden und entspannten CO₂ kein Methanol mehr kondensieren. Um das Methanol aus den Poren des Gels möglichst weitgehend zu entfernen, wird durch das Gel noch weitere 3,5 Stunden CO₂ geleitet. Es werden 650 Teile CO₂ benötigt. Anschließend wird der Druckbehälter unter Begrenzung des Druckes auf 80 bar auf 60°C erwärmt. Das CO₂ geht dabei in den überkritischen Zustand über und wird während 1,5 Stunden bei 60 bis 65°C isotherm entspannt. Danach werden unter 5 bar 10.000 Volumenteile (Normalbedingungen) Stickstoff von 20 80 bis 85°C durch den Behälter geleitet. Dann wird der Behälter entleert. Ausbeute: 10 Teile Aerogel in Form von 3 bis 6 mm großen Kugeln.

Das erhaltene Aerogel hat praktisch die gleichen Eigenschaften wie das nach Beispiel 1 erhaltene.

25

Verdrängt man das Methanol nur mit 500 Teilen flüssigem CO₂, Dauer insgesamt 4 Std., statt mit 650 Teilen während 6 Std., dann erhält man ein ganz ähnliches Aerogel.

30

35

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen durch Trocknung von anorganischen und organischen Hydrogelen zu Aerogelen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel aus CO₂ trocknet.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anorganische Hydrogеле verwendet, die durch Hydrolyse von löslichen metallorganischen Verbindungen, Oxiden, Hydroxiden und/oder leicht hydrolysierbaren Salzen der Elemente Aluminium, Silicium, Titan, Bor, Lanthan, Zircon, Chrom, Zinn, Thorium, Magnesium oder deren Gemischen erhalten werden.
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man organische Gele auf der Basis Gelatine, Albumin oder Agar-Agar verwendet.
15
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Kieselsäurehydrogеле verwendet.
20
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydrogеле verwendet, die aus Alkalisilikaten hergestellt worden sind.
25
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man aus CO₂ unter Überkritischen Bedingungen trocknet.
30
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydrogеле in Form von Kugeln oder sphärischen Partikeln trocknet.
35
8. Verfahren zur Herstellung von Aerogeln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Wasser enthaltenden Hydrogel das Wasser durch ein mit Wasser mischbares organisches Medium unter Druck durch CO₂ austauscht, dann das organische Medium durch CO₂ austauscht, bis das Gel praktisch frei von dem organischen Medium ist und anschließend aus dem CO₂-enthaltenden Gel das CO₂ durch Entspannen entfernt und so das Gel trocknet.
40
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrogel ein Kieselsäurehydrogel verwendet.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches mit Wasser mischbares Medium mit Wasser mischbare Ketone oder Alkohole verwendet.

5 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Medium Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol oder Aceton verwendet.

10 12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Medium Methanol verwendet.

15 13. Verfahren gemäß Anspruch 8, 9, 10, 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Austausch des organischen Mediums durch CO₂ bei Drücken oberhalb 70 bar, vorzugsweise bei 80 bis 120 bar bei Raumtemperatur bis 80°C erfolgt.

20 14. Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Entspannen und damit die Trocknung des CO₂ enthaltenden Gels unter überkritischen Bedingungen erfolgt.

Zeichn.

25

30

35

40

0.2. 0050/37273

0171722

1/1

